

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of)
SATO et al.)
Application Number: To be Assigned)
Filed: Concurrently Herewith)
For: SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES, METHOD FOR)
 PRODUCING THE SAME, AND FLUORESCENCE)
 REAGENT COMPRISING SEMICONDUCTOR)
 NANOPARTICLES)
ATTORNEY DOCKET NO. HIRA.0117)

**Honorable Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231**

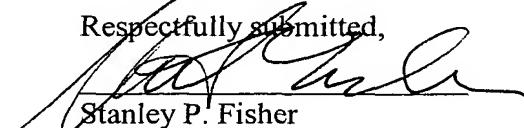
**REQUEST FOR PRIORITY
UNDER 35 U.S.C. § 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Sir:

In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of July 23, 2002, the filing date of the corresponding Japanese patent application 2002-213599.

A certified copy of Japanese patent application 2002-213599, is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,



Stanley P. Fisher
Registration Number 24,344

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

REED SMITH LLP
3110 Fairview Park Drive
Suite 1400
Falls Church, Virginia 22042
(703) 641-4200
July 21, 2003

(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: July 23, 2002

Application Number: Japanese Patent Application
No. 213599/2002

Applicant(s): Hitachi Software Engineering Co., Ltd.

April 11, 2003

Commissioner,
Patent Office

Certificate No. 2003-3025960

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 7月23日

出願番号

Application Number: 特願2002-213599

[ST.10/C]:

[JP2002-213599]

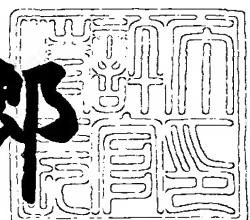
出願人

Applicant(s): 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社

2003年 4月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3025960

【書類名】 特許願

【整理番号】 14A121

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 21/64

【発明の名称】 半導体ナノ粒子、その製造方法、及び半導体ナノ粒子蛍光試薬

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区尾上町6丁目81番地 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社内

【氏名】 佐藤 恵一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科内

【氏名】 桑畠 進

【特許出願人】

【識別番号】 000233055

【氏名又は名称】 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091096

【弁理士】

【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

【識別番号】 100102576

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【選任した代理人】

【識別番号】 100103931

【弁理士】

【氏名又は名称】 関口 鶴彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722155

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体ナノ粒子、その製造方法、及び半導体ナノ粒子蛍光試薬

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ナノ粒子表面に下記一般式で示される修飾基が結合している蛍光特性を有する半導体ナノ粒子。

【化1】

$-OY$

[ここで、Yは、水素原子、金属原子、半金属原子、有機基、金属原子又は半金属原子を介する有機基から選ばれる。]

【請求項2】 前記修飾基が $-OH$ 基であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ナノ粒子。

【請求項3】 半導体ナノ粒子コアの材質が、 ZnO 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 CdO 、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ 、 $HgTe$ 、 InP 、 $InAs$ 、 GaN 、 GaP 、 $GaAs$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 PbS 、 $PbSe$ から選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体ナノ粒子。

【請求項4】 前記半導体ナノ粒子の粒径が、直径において10% rms未満の偏差を示す单分散であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の半導体ナノ粒子。

【請求項5】 前記半導体ナノ粒子が、励起光を照射されたときに半値全幅(FWHM)で60nm以下の狭いスペクトル範囲で光を放出することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の半導体ナノ粒子。

【請求項6】 半導体ナノ粒子表面に水酸基を有する化合物を反応させることで安定化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

【請求項7】 半導体ナノ粒子をアルカリ性環境下とすることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

【請求項8】 半導体ナノ粒子をアルカリ性環境下に活性水素含有化合物と

反応させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

【請求項9】 前記アルカリ性環境下が、pH9～11であることを特徴とする請求項7または8に記載の半導体ナノ粒子の製造方法

【請求項10】 半導体ナノ粒子を表面修飾し、精製を行うことを特徴とする請求項1～5、7～9のいずれかに記載の半導体ナノ粒子製造方法。

【請求項11】 前記表面修飾が、チオール化合物により行われることを特徴とする請求項10に記載の半導体ナノ粒子製造方法。

【請求項12】 半導体ナノ粒子の前記表面修飾において、酸化皮膜に相当する原子の層数が0層以上であることを特徴とする請求項10に記載の半導体ナノ粒子製造方法。

【請求項13】 請求項1～5のいずれかに記載の半導体ナノ粒子からなる蛍光試薬。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノメーターオーダーの粒径を有する新規な半導体ナノ粒子、その製造方法、及び半導体ナノ粒子からなる蛍光試薬に関する。

【0002】

【従来の技術】

粒径が10nm以下の半導体ナノ粒子は、バルク半導体結晶と分子との遷移領域に位置することから、いずれとも異なった物理化学特性を示す。このような領域では、量子サイズ効果の発現により、粒径の減少に伴って半導体ナノ粒子のエネルギーギャップが増大する。さらにこれに付随して、バルク半導体で見られたエネルギー-bandの縮退が解け軌道が離散化し、伝導帯下端が負側に、価電子帯上端が正側にシフトする。

CdS半導体ナノ粒子の製造方法は、Cd及びSの前駆体を等モル量溶解することで簡単に調製することができる。これらは、CdSe、ZnS、ZnSe、HgS、HgSe、PbS、PbSe等における製造についても同様である。

【0003】

半導体ナノ粒子が注目されている所以は、半値全幅の狭い強い蛍光を発することを特徴とするため、さまざまな蛍光色の創製が可能であり、将来の応用用途がほぼ無限に考えられるためである。しかし、前記のように該前駆体同士を混合することのみにより得られた半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を示すため半導体ナノ粒子の特性を十分に利用することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで单分散化することが試みられている。これまでに、ナノ粒子の有する表面電荷が粒径によって変化することを利用した電気泳動分離法、粒径による保持時間の差を利用した排除クロマトグラフィー、粒子サイズの違いによる有機溶媒中への分散性の差を利用したサイズ選択沈殿法などが挙げられる。

【0004】

以上に、前駆体同士を混合させることにより調整したナノ粒子を、粒径ごとに分類する手法を挙げたが、金属カルコゲナイト半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用し粒径の单分散化を行うサイズ選択光エッチング法も報告されている。

【0005】

一方で、粒径の单分散化を、該前駆体同士の混合の段階で制御させることで行う方法もある。この代表的なものとして、逆ミセル法が挙げられる。逆ミセル法は、スルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム等の両親媒性分子と水をヘプタン等の有機溶媒中に混合し有機溶媒中に逆ミセルを形成させ、逆ミセル中の水相のみで前駆体同士の反応を行う方法である。逆ミセルの大きさは、前記両親媒性分子と水との量比で決定され、比較的大きさを均一に制御することができる。調製される半導体ナノ粒子の大きさは、逆ミセルの大きさに依存するため、比較的粒径のそろった半導体ナノ粒子を調製することが可能となる。

【0006】

以上のような方法により得られた半導体ナノ粒子は、比較的狭い粒径分布を示す。しかしながら、これらの方法により調製された半導体ナノ粒子の蛍光特性は

、顕著なピークを持たないならかな蛍光スペクトルを示す。さらに、前記蛍光スペクトルは、半導体ナノ粒子が発光するべき蛍光の理論値と異なる波長においてにピークを示す。すなわち、前記半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子内部が示すバンドギャップ蛍光のほかに、半導体ナノ粒子内部のエネルギーレベルの禁制帶内に存在するエネルギーレベルから発すると見られるまったく別の蛍光を発する。この蛍光を発するエネルギーレベルは、主に半導体ナノ粒子の表面サイトに存在すると考えられている。本来、半導体ナノ粒子の粒径制御による蛍光特性の変化は、バンドギャップ蛍光に現れるため、粒径分布の狭い半導体ナノ粒子の性質を阻害する現象となり、解決すべき課題とされてきた。この課題の代表的な解決方法として、核となる半導体材料に対し、前記半導体材料よりもより広いバンドギャップを持つ半導体材料、無機材料および有機材料により被覆することにより複層化し、これらの蛍光を抑制する方法が試されている。特に、無機材料の被覆の方法として代表的なものとして、CdSeナノ粒子に対しCdSをコーティングしたもの (J. Phys. Chem. 100:8927(1996))、CdSナノ粒子に対しZnSをコーティングしたもの (J. Phys. Chem. 92:6320(1988))、CdSeナノ粒子に対しZnSをコーティングしたもの (J. Am. Chem. Soc. 112:1327(1990)) 等が挙げられる。また、CdSeナノ粒子に対しZnSをコーティングしたもの (J. Am. Chem. Soc. 112:1327(1990)) については、オストワルド熟成現象を利用し、配位溶媒中にて行う製法を採用することで十分な蛍光特性をもつ半導体ナノ粒子を得ることに成功している (J. Phys. Chem. B. 101:9463(1997))。以上にあげた複層化半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子の持つバンドギャップよりも大きいバンドギャップを持った材料でありかつ半導体ナノ粒子の禁制帶内にバンドギャップが存在しない物質で被覆することで、半導体ナノ粒子表面の欠陥サイトを抑制し、半導体ナノ粒子本来の蛍光特性を得ようとするものである。

【0007】

一方、水溶液中における半導体ナノ粒子の物質特性して、アルカリ水溶液中における半導体ナノ粒子の蛍光特性の向上が報告されている (J. Am. Chem. Soc. 109:5655(1987))。前記報告を基に、様々な実験や報告がなされているが、

いずれも明確なメカニズムの解明にまではいたっていない(J. Phys. Chem. 100:13226(1996)、J. Am. Chem. Soc. 122:12142(2000)等)。また、アルカリ溶液中におけるいずれの半導体ナノ粒子も、再現性に乏しく、再現条件を特定できていない。さらに、どの実験および報告においても、最終的な物質としての単離には成功していない。

【0008】

以上のような方法により得られた半導体ナノ粒子は、ある程度欠陥サイトを抑制することができ、半導体ナノ粒子の本来の特性をある程度持っている。しかし、以上のような半導体ナノ粒子を調製するためには、高度な技術が必要であり、さらに品質の高いものを調製するためには、さまざまな設備が必要であり、さらに試薬等のコスト面、あるいは高温における反応等の安全面の観点から工業的な量産等を行ううえでの重大な欠点を持っていた。

【0009】

しかしながら、半導体ナノ粒子の性質は、現在用いられている有機色素等の試薬よりも耐久性が高く、ほとんど褪色しない。さらに、その粒径を変化させることでさまざまな半値全幅の狭いスペクトルを示す試薬を同一の材料で創製することができ、光デバイス等における応用のみならず、生体高分子検出及びバイオイメージングなどにおいても利用することが可能であり、その応用例はほぼ無限である。このことから、半導体ナノ粒子は近年注目を集めており、これらの欠点を解決することは、近年の研究者たちの課題とされてきた。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは銳意研究した結果、半導体ナノ粒子の表面に特定の処理を施すことにより、上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

第1に、本発明の半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子表面に下記一般式で示される修飾基が結合しており、蛍光特性を有することを特徴とする。

【0011】

【化2】

- O Y

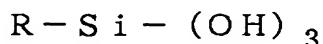
[ここで、Yは、水素原子、金属原子、半金属原子、有機基、金属原子又は半金属原子を介する有機基から選ばれる。]

【0012】

前記修飾基としては、-OH基が好ましく例示される。その他、半導体ナノ粒子を構成する化合物半導体の金属原子が酸素原子を介して他の原子と結合するものである。図1に、例えば、CdSからなる半導体ナノ粒子の表面に-OY基が結合した模式図を示す。修飾基が-OH基であれば、図2に示すように、半導体ナノ粒子表面のCd原子が-OH基と結合してCd-O-H結合を形成する。また、下記一般式で示されるシランカップリング剤が加水分解した状態

【0013】

【化3】



をCdSからなる半導体ナノ粒子に反応させると、粒子表面にてCd-O-Si-Rが形成される。更に、アルカリ雰囲気下にて、金属原子、半金属原子等のイオンを加え、Cd-O-Z（ここで、Zは、金属原子、半金属原子から選ばれる。）とすることで、チオール基含有化合物に代表される様々な化合物により表面修飾を行うことも可能となる。また、Cd(-O-Z)_n（n=1、2、3、…）とすることで、酸化皮膜に相当する原子の多層化を行うことも可能である。

【0014】

このように、半導体ナノ粒子の表面に酸素原子の被覆層が形成されることにより、表面を安定化するとともに、バンドギャップ蛍光のみを顕著に発する蛍光特性を有する半導体ナノ粒子を調製することが出来る。

半導体ナノ粒子のコアを構成する化合物半導体としては、下記一般式で表される。

【0015】

【化4】



[ここで、Mは金属原子であり、Zn、Cd、Hg、In、Ga、Ti、W、Pb等から選ばれる。Xは、O、S、Se、Te、P、As、N等から選ばれる。]

]

【0016】

具体的には、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、TiO₂、WO₃、PbS、PbSe等が例示される。

【0017】

本発明の半導体ナノ粒子は、それ自体が顕著な蛍光特性を有するが、特に半導体ナノ粒子の粒径が単分散の場合において蛍光特性が強く発現される。具体的には、半導体ナノ粒子の粒径が、直径において10% rms未満の偏差を示す単分散であることが好ましい。半導体ナノ粒子の粒径を単分散化させる方法は限定されず、従来知られた電気泳動分離法、排除クロマトグラフィー、サイズ選択沈殿法、サイズ選択光エッチング法、逆ミセル法等が挙げられる。

【0018】

本発明の半導体ナノ粒子が発する蛍光は鋭い蛍光強度ピークを有するものであり、半値全幅（FWHM）で60nm以下の狭いスペクトル範囲で光を放出することも可能である。好ましくは半値全幅（FWHM）で40nm以下、更に好ましくは半値全幅（FWHM）で30nm以下である。

【0019】

第2に、本発明は、上記半導体ナノ粒子の製造法であり、半導体ナノ粒子表面に水酸基を有する化合物を反応させることで安定化させることを特徴とする。また、半導体ナノ粒子をアルカリ性環境下とすることにより、半導体ナノ粒子表面に-OH基が結合した半導体ナノ粒子を製造する。更に、半導体ナノ粒子をアルカリ性環境下に各種化合物と反応させることにより、半導体ナノ粒子を構成する化合物半導体の粒子表面の金属原子が酸素原子を介して他の原子と結合している半導体ナノ粒子を製造する。

【0020】

第3に、本発明は、上記半導体ナノ粒子の蛍光特性を利用する蛍光試薬である。この蛍光試薬は、バイオ・医療の分野での検査試薬として、また各種波長での発光を利用して発光素子として用いることができる。その他、従来知られた蛍光

試薬が用いられている分野に適用することが可能である。

【0021】

【発明の実施の形態】

単層半導体ナノ粒子の欠陥蛍光の原因として、半導体ナノ粒子の表面状態が影響していると考えられることを前記に示した。この考えに基づき、発明者らは、半導体ナノ粒子の表面状態による影響の検討を続けてきた。

前記研究の中で、半導体ナノ粒子表面の不純物が存在することによる原因を疑い、半導体ナノ粒子をできる限り精製し、半導体ナノ粒子の表面に存在すると見られる不純物をできるだけ除去することを試みた。しかしながら、調製された半導体ナノ粒子および被修飾半導体ナノ粒子は、非常に凝集しやすく、溶液の状態において精製することは困難であった。さらにこれらにより得られた半導体ナノ粒子は、十分な蛍光特性を示さなかった。

【0022】

このような中で発明者らは、アルカリ溶液中においてチオール化合物により修飾された半導体ナノ粒子が発光する特性を持つことに注目し、アルカリ水溶液中の半導体ナノ粒子の蛍光挙動について研究を行った。その結果、アルカリ溶液中においての半導体ナノ粒子は、チオール化合物等による安定化を行わなくても、水溶液中に比較的安定に存在することができることが確認された。これらの蛍光特性は、半値全幅が非常に狭く、さらに蛍光強度も十分であり、実用性に耐えうる特性を持っていることも確認された。

【0023】

以上のような結果を元に、発明者らは安定的なこれらのナノ粒子の調製方法について検討を行ってきた。ここで、これらの製造方法についてここで例示する。なお、ここではサイズ選択光エッティング法を用いた場合の例示を行うが、最終的なものとして、酸素原子により被覆された表面状態により修飾および安定化された半導体ナノ粒子が得られれば、どのような形態でもかまわない。

【0024】

半導体ナノ粒子は、その体積に対する表面積の割合が極めて大きく、非常に凝集しやすい状態にある。したがって半導体ナノ粒子を安定に存在させるためには

、粒子同士の衝突・融合を防ぐための施策が必要になる。これまでにさまざまな方法が考案されており、大別すると、固体マトリクス及び高分子マトリクス中への取り込みによる半導体ナノ粒子同士の物理的隔離と、粒子表面の金属イオンサイトをこれと高い作形成能を有する低分子有機物で化学修飾することによる粒子表面の不活性化になる。本方法では、後者の考えに基づき、ヘキサメタリン酸を安定化剤として用いる。

【0025】

まず、ヘキサメタリン酸ナトリウム（0.1 mmol）と過塩素酸カドミウム（0.2 mmol）の水溶液を1000ml作成し、pH10.3に調整する。その後、溶液中を窒素ガスでバーリングを行い、硫化水素ガス（0.2mmol）を激しく攪拌させながら溶液中に注入する。その後、しばらく攪拌を行う。このとき溶液の色は、光学的に透明な無色から光学的に透明な黄色へ変化する。

【0026】

このときすでにヘキサメタリン酸により安定化された半導体ナノ粒子が溶液中に存在しているが、前記半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を持ち、その標準偏差は平均粒径の15%以上にまでおよぶ。また、図3に示すように、この状態における半導体ナノ粒子の全体的な蛍光強度は、非常に弱い。

【0027】

ここで、サイズ選択光エッチング法について述べる。半導体ナノ粒子の物理化学特性は、量子サイズ効果により粒径に依存して現れる。したがって、この状態では物性が平均化されてしまい、半導体ナノ粒子の特性を十分に発揮することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで单分散化する必要がある。以上の作業を行う方法のひとつとして、サイズ選択光エッチング法が挙げられる。サイズ選択光エッチング法は、半導体ナノ粒子が量子サイズ効果により粒径減少に伴ってエネルギー・アップが増大すること、及び金属カルコゲナイト半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用してお、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の単色光を照射することで、粒径の大きな半導

体ナノ粒子のみを選択的に光励起こし溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえていく方法である。

【0028】

まず、前記のように得られたヘキサメタリン酸により安定化された広い粒径分布を持つ半導体ナノ粒子溶液に、窒素ガスでバーリングを行い、さらに10分間酸素によるバーリングを行う。その後、メチルビオロゲンを溶液中に $50 \mu\text{m}\circ 1/1$ になるように加え、攪拌を行いながらレーザーを当てる。本発明における単色光照射は、半導体ナノ粒子を光溶解させるためのものであり、単色光の波長は、450 nmとした。この単色光の波長を変化させることにより、半導体ナノ粒子の蛍光スペクトルにおけるピーク時の蛍光波長を制御することが可能となる。

【0029】

ここで得られた半導体ナノ粒子は、波長476.5 nmの波長の光を照射した場合、平均粒径3.2 nm、標準偏差0.19 nmであり、標準偏差が平均粒径の約6%と非常に狭い粒径分布を示す。すなわち、極めて単分散に近い半導体ナノ粒子溶液を得ることができる。

【0030】

この過程において、溶液中の半導体ナノ粒子は単分散化し、照射した単色光及び半導体ナノ粒子の粒径に応じた半値全幅の狭いスペクトルを示すバンドギャップ蛍光を持つようになる。一方で、主に半導体ナノ粒子表面のエネルギーレベルに起因すると見られる欠陥蛍光は、バンドギャップ蛍光強度よりも比較的強い強度で発現する。本来、このような欠陥蛍光は、半導体ナノ粒子の持つ性質の阻害要因として問題とされる。したがって、これらの欠陥蛍光を抑制する必要がある。

【0031】

前記方法により得られたヘキサメタリン酸により安定化された単分散半導体ナノ粒子をさらに精製するために、300 μl のメルカプトプロピオン酸(MPA)を加え数時間攪拌させることにより、表面修飾を行った。さらに、これらに対して限外ろ過をおこない、水溶液中のメチルビオロゲン、ヘキサメタリン酸、未反

応チオール化合物、光エッティングの際に溶解したイオン等を取り除き、純粋なチオール化合物による安定化半導体ナノ粒子溶液を得た。さらに前記溶液に対し2.5倍量の0.1M NaOHaq. - HCl pH 1水溶液を加えた。これにより、チオール化合物とOHイオンとの置換が起こり、最終的に表面が水酸化された半導体ナノ粒子を沈殿として得ることができた。単離は、前記沈殿を遠心分離することにより行われた。また、前記沈殿は水溶液中に容易に分散した。さらに前記半導体ナノ粒子は、水溶液中で安定に存在することができ、図4に示すように、半値全幅の狭くかつ蛍光強度の強い蛍光スペクトルを持っていた。すなわち、表面を水酸基により被覆されたナノ粒子のみを単離した状態において前記ナノ粒子が優れた蛍光特性を持っていることから、半導体ナノ粒子表面を酸化皮膜に相当する被覆を行うことで、半導体ナノ粒子表面に起因する蛍光特性を抑制できることを見出した。

【0032】

以上より、半導体ナノ粒子表面に酸化皮膜に相当する被覆を行うことで、半導体表面の欠陥サイトを抑制することができ、十分な蛍光特性をもつ半導体ナノ粒子が得られることがわかった。本発明における方法においては、表面を水酸化することにより半導体ナノ粒子の被覆を行ったが、原理的に半導体ナノ粒子表面を酸素原子が取り囲むような状態において被覆を行うことで同等の効果が得られる。また、前記酸素原子が取り囲むような状態においては、取り囲む原子が単層の場合だけではなく、多層の場合においてもより大きな効果が期待できる。したがって、本発明による被覆材料は、前記例示に限定されない。また、コア部分の材質においても、特に限定はされない。すなわち、コアの材質が、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、PbS、PbSe等であるナノ粒子についても同様である。

【0033】

【発明の効果】

蛍光特性に優れた半導体ナノ粒子を、工業的に適した製法を用いることにより、蛍光試薬を安価に提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明における半導体ナノ粒子の模式図である。

【図2】

本発明における半導体ナノ粒子の模式図である。

【図3】

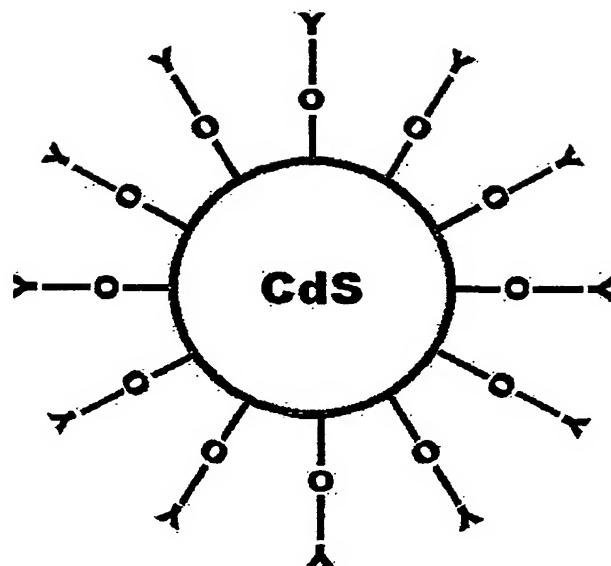
表面水酸化前のヘキサメタリン酸による安定化半導体ナノ粒子の蛍光スペクトルである。

【図4】

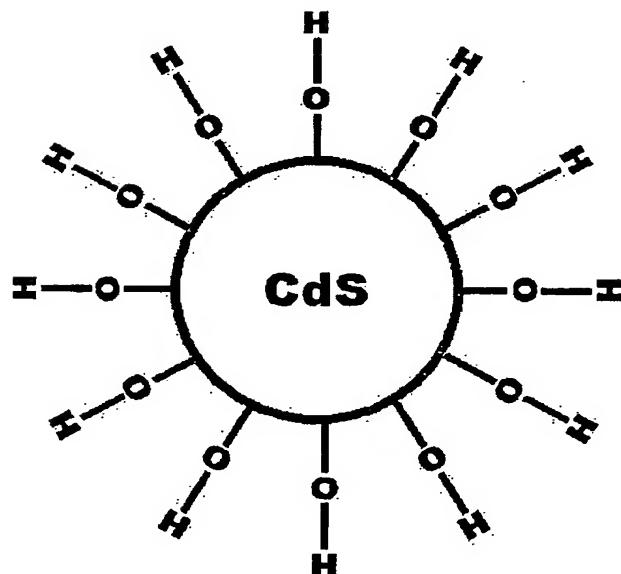
表面水酸化による安定化半導体ナノ粒子の蛍光スペクトルである。

【書類名】 図面

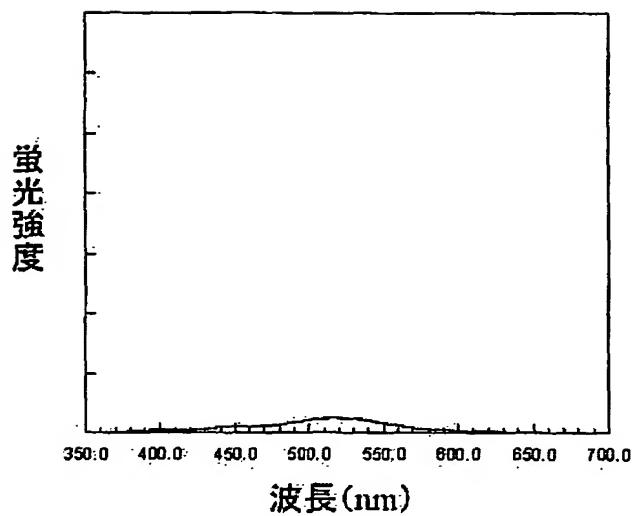
【図1】



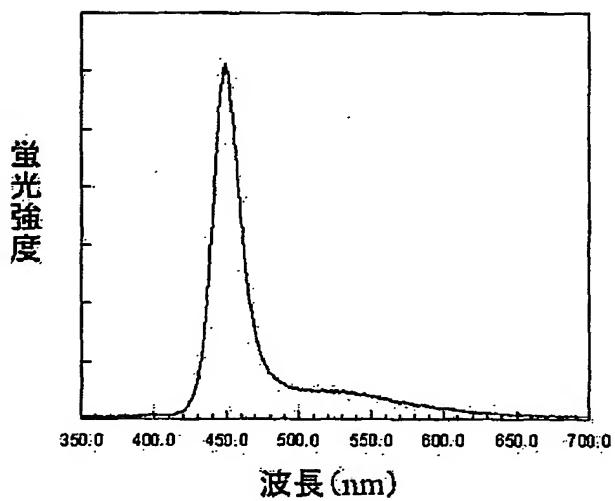
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バンドギャップ蛍光を特異的に持つ半導体ナノ粒子を調製するためには、多くの過程が必要であり、技術および安全性の観点から、工業的に製造することは非常に困難であった。

【解決手段】 半導体ナノ粒子表面に下記一般式で示される修飾基が結合している蛍光特性を有する半導体ナノ粒子、その製造方法、及び半導体ナノ粒子蛍光試薬。

【化1】

- O Y

[ここで、Yは、水素原子、金属原子、半金属原子、有機基、金属原子又は半金属原子を介する有機基から選ばれる。]

半導体ナノ粒子表面を水酸基等で修飾することにより表面を安定化し、バンドギャップ蛍光のみを顕著に発する蛍光特性を持つ半導体ナノ粒子を得ることができた。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000233055]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市中区尾上町6丁目81番地
氏 名 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社

2. 変更年月日 2002年10月11日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県横浜市鶴見区末広町一丁目1番43
氏 名 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社